

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
Washington, D.C.

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

13 December 1993 (13.12.93)

International application No.:

PCT/EP93/00903

Applicant's or agent's file reference:

0050/43168

International filing date:

14 April 1993 (14.04.93)

Priority date:

23 April 1992 (23.04.92)

Applicant:

SCHADE, Christian et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

15 October 1993 (15.10.93)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

A. Sinha

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

To:

United States Patent and Trademark
Office
Washington, D.C.

Date of mailing:

27 September 1994 (27.09.94)

in its capacity as elected Office

International application No.:

PCT/EP93/00903

International filing date:

14 April 1993 (14.04.93)

Applicant:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

 copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorised officer:

B. Fitzgerald

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

To:

United States Patent and Trademark
Office
Washington, D.C.

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

17 June 1994 (17.06.94)

International application No.:

PCT/EP93/00903

International filing date:

14 April 1993 (14.04.93)

Applicant:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

_____ copy of the international preliminary examination report and annexes (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorised officer:

I. Britel

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

4

PATENT COOPERATION TREATY
PCT **TRANSLATION**
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/43168	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP 93/00903	International filing date (day/month/year) 14/04/1993	Priority date (day/month/year) 23/04/1992
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F220/04		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets. <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings amended during international preliminary examination and/or containing rectifications made before this Authority. These annexes consist of a total of <u>6</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of the invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 15/10/1993	Date of completion of this report 13.05.94
Name and mailing address of the IPEA/ EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP93/00903

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1, 2, 4, 6-20, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages 1a, 3, 5, filed with the letter of 14.03.94,
 pages _____, filed with the letter of _____,
- ☒ the claims, pages 8(Part II), 9, as originally filed,
 pages _____, as amended under Article 19,
 pages _____, filed with the demand,
 pages 1-7, 8(Part I), filed with the letter of 14.03.94,
 pages _____, filed with the letter of _____,
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,

2. The amendments have resulted in the cancellation of: pages: _____
 sheets of drawings/figures No.: _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box.

4. Additional observations, if necessary:

II. Priority

1. ☐ This report has been established as if no priority had been claimed due to the failure to furnish within the prescribed time limit the requested:
- ☐ copy of the earlier application whose priority has been claimed.
- ☐ translation of the earlier application whose priority has been claimed.
2. ☐ This report has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid.

Thus for the purposes of this report, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00903

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. STATEMENT

Novelty (N)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO
Inventive Step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 9	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims	1 - 9	YES
	Claims		NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

1. As indicated on page 1, lines 18-25 of the application, EP-A-0 328 725 discloses copolymers produced from olefinically unsaturated carboxylic acids such as (meth)acrylic acid, maleic acid or maleic anhydride and hydrophobic comonomers such as (meth)acrylic acid esters, α -olefins with 2-12 C atoms or vinyl ethers. These copolymers are common thickening agents or viscosity regulators.

The use of similar copolymers for the same purpose (claims 1-7) cannot be considered to involve an inventive step (PCT Article 33(3)), especially as the principle of carrying out a lipophilic modification via longer-chain olefins was already suggested in this document, and the present claims 1-7 simply use longer alkenes.

2. The principle of building thickening or dispersing agents from olefinically unsaturated mono- or dicarboxylic acids and lipophilic comonomers is known from EP-A-0 335 624. An inventive step cannot be recognized in the selecting of new lipophilic comonomers that satisfy the principle disclosed in the prior art document but are not explicitly mentioned therein. The newly selected comonomers also incorporate lipophilic regions in the copolymer.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: DIE MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

PCT

Ø 2KS 1B

An

BASF AG
Patentabteilung ZDX - C 6
D-67056 LUDWIGSHAFEN
ALLEMAGNE

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

Patentabteilung

16. MAI 1994

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

13. 05. 94

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
0050/43168

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/ 00903

Internationales Anmeldedatum
(Tag/Monat/Jahr)

14/04/1993

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)

23/04/1992

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.
4. **ERINNERUNG**
Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro mit Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu dem maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen
Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter

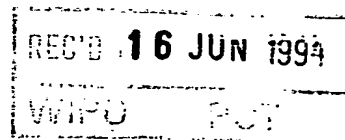
Certine Le Bolloch

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AMT DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/43168	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 93/ 00903	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/04/1993	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/04/1992
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F220/04		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


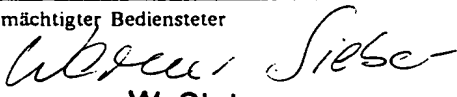
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die während der internationalen vorläufigen Prüfung geändert wurden und/oder von dieser Behörde vorgenommene Berichtigungen enthalten.

Diese Anlagen umfassen insgesamt 6 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 15/10/1993	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 13. 05. 94
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter  W. Sieber

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage

☐ der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung.

☒ der Beschreibung, Seite/n 1, 2, 4, 6-20 _____, in der ursprünglich eingereichten Fassung.

Seite/n _____, eingereicht mit dem Antrag.

Seite/n 1a, 3, 5, _____, eingereicht mit Schreiben vom 14.03.94.

Seite/n _____, eingereicht mit Schreiben vom _____.

☒ der Ansprüche, Nr. 8 (Teil II), 9 _____, in der ursprünglich eingereichten Fassung.

Nr. _____, in der nach Artikel 19 geänderten Fassung.

Nr. _____, eingereicht mit dem Antrag.

Nr. 1-7, 8 (Teil I) _____, eingereicht mit Schreiben vom 14.03.94.

Nr. _____, eingereicht mit Schreiben vom _____.

☐ der Zeichnungen, Blatt/Abb. _____, in der ursprünglich eingereichten Fassung.

Blatt/Abb. _____, eingereicht mit dem Antrag.

Blatt/Abb. _____, eingereicht mit Schreiben
vom _____.

Blatt/Abb. _____, eingereicht mit Schreiben
vom _____.

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen ungültig geworden: Seite/n: _____.

Zeichnungsblätter/Abb. Nr.: _____.

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen.

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erläuterungen zur Stützung dieser Feststellung

1. FESTSTELLUNG

Neuheit	Ansprüche 1-9	JA
	Ansprüche	NEIN
Erfinderische Tätigkeit	Ansprüche	JA
	Ansprüche 1-9	NEIN
Gewerbliche Anwendbarkeit	Ansprüche 1-9	JA
	Ansprüche	NEIN

2. UNTERLAGEN UND ERLÄUTERUNGEN

1. EP-A-0 328 725 auf Seite 1, Zeilen 18-25 der Anmeldung offenbart Copolymerisate aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und hydrophoben Comonomeren wie (Meth)Acrylsäureestern, α -Olefinen mit 2-12 C-Atomen oder Vinylethern. Diese Copolymerisate sind übliche Verdickungsmittel oder Viskositätsregler.
In der Verwendung von ähnlichen Copolymerisaten zu dem gleichen Zweck (Ansprüche 1-7) kann aber keine erfinderische Tätigkeit gesehen werden (Art.33(3) PCT), zumal das Prinzip, eine lipophile Modifizierung über längerkettige Olefine durchzuführen, bereits in diesem Dokument nahegelegt wird, und in den vorliegenden Ansprüchen 1-7 lediglich noch längere Alkene eingesetzt werden.
2. Das Prinzip, Verdickungs- oder Dispergiermittel aus olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und lipophilen Comonomeren aufzubauen, ist aus EP-A-0 335 624 bekannt. Es kann keine erfinderische Tätigkeit darin

gesehen werden, neue lipophile Comonomere auszuwählen, die das in der Entgegenhaltung offenbarte Prinzip erfüllen, dort aber nicht wörtlich genannt werden. Auch die neu ausgewählten Comonomeren bauen lipophile Bereiche in das Copolymere ein.

In der EP-A-0 335 624 sind als Verdicker geeignete oberflächen-
aktive Polymere beschrieben, die zu 0,5 bis 50 Gew.-% aus ioni-
schen, nichtionischen oder ampholytischen α, β -ungesättigten Mono-
5 meren bestehen, welche mindestens eine aliphatische oder
araliphatische lipophile Gruppe mit C_8 - C_{30} -C-Atomen tragen, und zu
40-99 Gew.-% aus weiteren nicht lipophilen α, β -ungesättigten
Monomeren. Bei den lipophilen Monomeren handelt es sich überwie-
gend um ionische Monomere, daneben auch um nichtionische
10 (Meth)acrylester oder um Allyletherverbindungen.

15

20

25

30

35

40

45

GEÄNDERTES BLATT

- (3) ein- oder mehrfach ungesättigte C_3 - bis C_{30} -Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten C_1 - bis C_4 -Monocarbonsäuren,
- 5 (4) der (C_3 - bis C_{30} -Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
- (5) end- und mittelständiger C_{16} - bis C_{30} -Alkene,
- 10 C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- 15 D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,
- als Verdickungs- oder Dispergiermittel gefunden.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß verwendete Copolymerisat aufgebaut aus
- A) 75 bis 99,45 Gew.-%, insbesondere 94 bis 98,9 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
- 25 B) 0,5 bis 24,95 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5,9 Gew.-% der langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B,
- 30 C) 0 bis 24,45 Gew.-%, insbesondere 0 bis 4,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- D) 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,5 Gew.-% der Vernetzer-Komponente D.
- 35 Als Komponente A eignen sich vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, daneben aber auch Crotonsäure, 2-Pentensäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.
- 40 Unter langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B sind solche mit isolierten acetylenischen Dreifachbindungen und insbesondere solche mit isolierten olefi-

wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure. Beispiele für (3) sind Oleylalkohol und Oleylacetat.

- 5 Ebenfalls gut geeignet als Komponente B sind Öle natürlichen Ursprungs, insbesondere Öle pflanzlichen Ursprungs, sowie natürliche Wachse und tierische Talge, Fette und Schmalze, welche die genannten Verbindungen (1) bis (3) enthalten. Geeignete Beispiele hierfür sind Kokos-, Palmkern-, Palm-, Erdnuß-, Soja-, Rüb-, Sonnenblumen-, Igoba-, Oliven-, Sesam-, Baumwollsaamen-, Lein-, Distel-, Mais-, Ricinus- oder Fischöl.

- 15 Als langkettige Alkylvinylether (4), welche bis zu 25, vorzugsweise bis zu 10, insbesondere bis zu 7 Alkylenoxid-Einheiten, z.B. Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder Butylenoxid-Einheiten oder Mischungen hieraus, eingebaut enthalten können, sind beispielsweise n-Octylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, n-Nonylvinylother, iso-Nonylvinylother, n-Decylvinylether, n-Dodecylvinylether, n-Tridecylvinylether, iso-Tridecylvinylether, n-Tetradecylvinylether, n-Hexadecylvinylether, n-Octadecylvinylether, n-Eicosylvinylether oder Octadecyl-heptaethylenoxy-vinylether zu nennen. Besonders bevorzugt werden (C₁₀- bis C₂₅-Alkyl)vinylether.

- 25 Als langkettige end- und mittelständige Alkene (5) eignen sich insbesondere endständige C₁₆- bis C₂₄-Alkene (α -Olefine). Beispiele für (5) sind 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosaen, 1-Tetracosen sowie C₂₀/C₂₄- und C₂₀/C₃₀-Gemische oder -Schnitte der entsprechenden Olefin-Fraktionen.

- 30 Als weitere copolymerisierbare Monomere C zur geringfügigen Modifizierung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate eignen sich beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, C₁- bis C₁₈-Alkyl(meth)acrylate, z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat oder Stearyl(meth)acrylat, (Meth)Acrylamid oder N-(C₁- bis C₁₈-Alkyl)(meth)acrylamide, z.B. N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid oder N-tert.-Octyl(meth)acrylamid, Vinylester von C₁-C₁₈-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Versatricsäurevinylester, Hydroxyalkylenmono(meth)acrylester mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette oder (Meth)acrylester von Polyethylenglycolmonomethyl- und

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- 5
- A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₃-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit
- 10
- B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe
- 15
- (1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
- 20
- (2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C₈- bis C₃₀-Amine,
- 25
- (3) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,
- 30
- (4) der (C₈- bis C₃₀-Alkyl)vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
- 35
- (5) end- oder mittelständiger C₁₆- bis C₃₀-Alkene,
- C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- 40

- D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,
- 5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel.
2. Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 1, welche erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- 10 A) 75 bis 99,45 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
- B) 0,5 bis 24,95 Gew.-% der langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B,
- 15 C) 0 bis 24,45 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- D) 0,05 bis 5 Gew.-% der Vernetzer-Komponente D.
- 20 3. Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, bei deren Herstellung als Komponente A Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid verwendet wurden.
- 25 4. Verwendung von Copolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei deren Herstellung als Komponente B eine oder mehrere langkettige Verbindungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen aus der Gruppe
- 30 (1) ein- bis vierfach ungesättigter C₁₄- bis C₂₄-Monocarbonsäuren sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, C₁- bis C₄-Alkylestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
- 35 (2) ein- bis vierfach ungesättigter aliphatischer primärer C₁₄- bis C₂₄-Amine,
- (3) ein- bis vierfach ungesättigter primärer C₁₄- bis C₂₄-Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten
- 40 C₁- bis C₄-Monocarbonsäuren,

(4) der (C₁₀- bis C₂₅-Alkyl)vinylether, welche bis zu 10 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und

5 (5) endständiger C₁₆- bis C₂₄-Alkene

eingesetzt wurden.

10 5. Verwendung von Copolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei deren Herstellung als Komponente D Allylether von Pentaerythrit, Trimethylolpropan oder Saccharose mit mindestens zwei Allylethereinheiten im Molekül sowie Methacrylsäureallylester, Oleyl(meth)acrylat oder Methylenbisacrylamid verwendet wurden.

15

6. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in kosmetischen Zubereitungen.

20 7. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in pharmazeutischen Zubereitungen.

25 8. Copolymerisate, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

30 A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit

35 B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe

40 (1) ein- und mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, C₁- bis C₄-Alkylestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/43168	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 93/00903	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14/04/93	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/04/92
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt,
 - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
 - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:
Abb. Nr. ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☒ keine der Abb.
 - ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
 - ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00903

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C08F220/04; A61K7/48

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Kl. 5

C08F

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN** ⁹

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 335 624 (MACROCHEM CORP.) 4. Oktober 1989 siehe Ansprüche 1,12 siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 28 siehe Seite 10, Zeile 36 - Seite 10, Zeile 44 -----	1-9

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
05.AUGUST 1993	16.08.93
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT	CAUWENBERG C.L.

EP 9300903
SA 72824

05/08/93

EPO FORM P0679

The use of copolymers of carboxylic acids and long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds as thickeners or dispersants

5

The present invention relates to the use of copolymers of carboxylic acids and long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds, with or without other copolymerizable monomers and cross-linkers, as thickeners or dispersants, eg. in cosmetic or

10 pharmaceutical preparations, and to cosmetic or pharmaceutical preparations containing these copolymers. Since some of the copolymers are novel substances, the invention also relates to these novel copolymers.

15 Conventional thickeners or viscosity regulators are copolymers of olefinically unsaturated carboxylic acids such as (meth)acrylic acid, maleic acid or maleic anhydride and hydrophobic comonomers such as (meth)acrylic esters, α -olefins with 2 - 12 carbon atoms or vinyl ethers such as vinyl methyl ether, with or without small
20 amounts of a crosslinker. Copolymers of these types are described, for example, in EP-A 328 725 (1) and EP-A 435 066 (2).

US-A 3 755 272 (3) discloses copolymers of unbranched α -olefins with 8 - 30 carbon atoms and (meth)acrylic acid. These copolymers
25 are suitable for producing electrodeposition paints, water-soluble surface coatings, floor coverings and textile-treating compositions.

EP-A 047 009 (4) relates to copolymers of 70 - 93% by weight of
30 partly or completely neutralized acrylic acid and 7 - 30% by weight of an α -olefin with 6 - 18 carbon atoms, with or without small amounts of a crosslinker. These copolymers are used as water-absorbing material in the form of, for example, films, fibers or fabrics in the medical and body care sectors. The co-
35 polymer is also recommended as flocculant in water treatment.

The thickeners or viscosity regulators disclosed in the prior art have a number of disadvantages. Thus, these compositions are often insufficiently stable to hydrolysis and tend to decompose
40 under the conditions of use. Some of these compositions have a not inconsiderable potential toxicity, which is particularly important for cosmetic use. Moreover the stability of the cosmetic preparations produced with these compositions, in particular of emulsions, is still not optimal, the stability to electrolytes in
45 particular requiring improvement.

It is an object of the present invention to provide novel thickeners and dispersants for cosmetic preparations which no longer have the prior art disadvantages described.

5 We have found that this object is achieved by using copolymers which are obtainable by free-radical polymerization of

- A) 50 - 99.9% by weight of an olefinically unsaturated
C₃-C₅-monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated
10 C₄-C₈-dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with
- B) 0.1 - 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising
- 15 (1) mono- or polyunsaturated C₈-C₃₀-monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or poly-
20 glycerol esters,
- (2) mono- or polyunsaturated aliphatic C₈-C₃₀-amines,
- (3) mono- or polyunsaturated C₈-C₃₀-alcohols as well as their
25 esters with saturated C₁-C₄-monocarboxylic acids,
- (4) C₈-C₃₀-alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated, and
- 30 (5) terminal and internal C₁₃-C₃₀-alkenes,
- C) 0 - 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
- D) 0 - 10% by weight of one or more compounds with at least two
35 olefinically unsaturated groups in the molecule as cross-linkers,

as thickeners or dispersants.

40 In a preferred embodiment, the copolymer used according to the invention is composed of

- A) 75 - 99.45% by weight, in particular 94 - 98.9% by weight, of the carboxylic acid component A,

- B) 0.5 - 24.95% by weight, in particular 1 - 5.9% by weight, of the long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds B,
- C) 0 - 24.45% by weight, in particular 0 - 4.9% by weight, of other copolymerizable monomers and
- D) 0.05 - 5% by weight, in particular 0.1 - 2.5% by weight, of the crosslinker component D.
- 10 Particularly suitable as component A are acrylic acid, methacrylic acid or maleic anhydride, but also crotonic acid, 2-pentenoic acid, maleic acid, fumaric acid or itaconic acid.

- Long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds B mean
- 15 those with isolated acetylenic triple bonds and, in particular, those with isolated olefinic double bonds. "Isolated" means that when a plurality of such C-C multiple bonds are present they are not conjugated and do not interact with functional groups with π electron systems, eg. carboxyl or carbonyl groups, either.
- 20 Particularly suitable long-chain carboxylic acids (1) for component B are naturally occurring unsaturated fatty acids, for example oleic acid, nervonic acid, α -hydroxynervonic acid, elaidic acid, erucic acid, stearolic acid, palmitoleic acid, vaccenic acid, linoleic acid, linolenic acid, petroselinic acid, arachidonic acid or ricinoleic acid. Of these, C_{14} - C_{24} -monocarboxylic acids with 1 - 4 C-C multiple bonds, in particular olefinic double bonds, are preferred. The carboxylic acids (1) can be used in the form of the acid or as alkali metal salts, especially
- 25 sodium or potassium salts, or as alkaline earth metal salts, in particular as calcium salts.

- Esters of long-chain carboxylic acids (1) which are used are the C_1 - C_4 -alkyl esters such as the methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl or
- 35 tert-butyl esters, eg. methyl oleate, the esters of long-chain C_{14} - C_{24} -alcohols with 1 - 4 C-C multiple bonds, in particular olefinic double bonds, such as oleyl oleate, sorbitan esters such as sorbitan monooleate or sesquioleate and the glycerol and polyglycerol esters, eg. mono-, di- and triglycerides such as glycerol
- 40 trioleate, that is to say including naturally occurring fats (lipids).

- Also suitable are amides of the carboxylic acids described and numerous amines, for example oleic acid diethanolamide, isoprop-
- 45 anolamide or dibutylamide.

Particularly suitable long-chain amines (2) for component B are aliphatic primary C_{14} - C_{24} -amines with 1 - 4 C-C multiple bonds, in particular olefinic double bonds, eg. oleylamine.

- 5 Long-chain alcohols (3) particularly used for component B are primary C_{14} - C_{24} -alcohols with 1 - 4 C-C multiple bonds, in particular olefinic double bonds, as well as esters thereof with saturated C_1 - C_4 -monocarboxylic acids such as formic acid, acetic acid, propionic acid or butyric acid. Examples of (3) are oleyl alcohol
10 and oleyl acetate.

Likewise very suitable as component B are oils of natural origin, in particular oils of vegetable origin, as well as natural waxes and animal tallows, fats and greases which contain the said com-
15 pounds (1) to (3). Suitable examples thereof are coconut, palm kernel, palm, peanut, soybean, rape, sunflower, igoba, olive, sesame, cottonseed, linseed, safflower, corn, castor or fish oil.

Examples of long-chain alkyl vinyl ethers (4) which may contain
20 up to 25, preferably up to 10, in particular up to 7, alkylene oxide units, eg. ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide units or mixtures thereof, incorporated are n-octyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, n-nonyl vinyl ether, isononyl vinyl ether, n-decyl vinyl ether, n-dodecyl vinyl ether, n-tri-
25 decyl vinyl ether, isotridecyl vinyl ether, n-tetradecyl vinyl ether, n-hexadecyl vinyl ether, n-octadecyl vinyl ether, n-eicosyl vinyl ether or octadecyl heptaethyleneoxy-vinyl ether. C_{10} - C_{25} -alkyl vinyl ethers are particularly preferred.

- 30 Particularly suitable long-chain terminal and internal alkenes (5) are terminal C_{14} - C_{24} -alkenes (α -olefins). Examples of (5) are 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosene, 1-tetracosene as well as C_{20}/C_{24} and C_{20}/C_{30} mixtures or cuts of the corresponding olefin fractions.

35

Examples of other copolymerizable monomers C suitable for slight modification of the copolymers used according to the invention are n-vinylpyrrolidone, n-vinylcaprolactam, C_1 - C_{18} -alkyl (meth)acrylates, eg. methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate
40 or stearyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide or N-(C_1 - C_{18} alkyl)(meth)acrylamides, eg. N,N-dimethyl(meth)acrylamide, N-tert-butyl(meth)acrylamide or N-tert-octyl(meth)acrylamide, vinyl esters of C_1 - C_{18} -carboxylic acids, eg. vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl versatate, hydroxyalkylene mono(meth)acrylates with
45 two to six carbon atoms in the alkylene chain or (meth)acrylates of polyethylene glycol monomethyl and monoethyl ethers with

1 - 25 ethylene oxide units in the molecule, eg. ethyl diglycol acrylate.

Used as crosslinker component D are olefinically polyunsaturated compounds such as, in particular, divinylbenzene, divinylethyleneurea, diallyltartaramide, methylenebisacrylamide, (meth)acrylates of polyfunctional alcohols such as trimethylolpropane, pentaerythritol, alkylene glycols with 2 - 6 carbon atoms in the alkylene group, polyethylene glycols or polypropylene glycols, allyl esters of (meth)acrylic acid, oleyl (meth)acrylate, oleyl(meth)acrylamide, trivinylcyclohexane, triallyltriazine-trione and allyl ethers of trimethylolpropane, pentaerythritol and sucrose with at least two allyl ether units per molecule. Pentaerythritol triallyl ether, pentaallylsucrose, allyl methacrylate, trimethylolpropane diallyl ether and methylenebisacrylamide are particularly preferred.

The copolymers used according to the invention can be prepared in principle by polymerizing the monomers A to D by all conventional methods. A particularly suitable method of preparation is precipitation polymerization in which the monomers, but not the polymer, are soluble in the solvent system used. Suitable solvents are aromatic compounds such as toluene or xylene, halogenated compounds such as 1,1,1-trichloroethane or methylene chloride, as well as, in particular, semipolar solvents such as ketones with 3 - 6 carbon atoms and C_2 - C_6 -alkyl esters of formic and acetic acids, furthermore non-polar hydrocarbons, eg. cyclohexane or petroleum ether, as well as mixtures of these solvents. Also particularly suitable are aromatic and aliphatic hydrocarbons with 5 - 12 carbon atoms in the molecule.

The polymerization is carried out in the presence of a compound which forms free radicals, such as organic azo or peroxy compounds. Examples of suitable initiators are diacyl peroxides such as dilauroyl, didecanoyl and dioctanoyl peroxides or peresters such as tert-butyl peroctanoate, tert-butyl perpivalate, tert-amyl perpivalate or tert-butyl perneodecanoate as well as azo compounds such as dimethyl 2,2'-azobis(isobutyrate), 2,2'-azobis(isobutyronitrile), 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile) or 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile).

It is possible to add a small amount of water, alcohols, protective colloids, emulsifiers or else relatively large amounts of a base, eg. potassium carbonate, to the polymerization mixture. The molecular weight of the polymers can, if desired, be reduced by adding regulators to the polymerization mixture.

The polymerization process is preferably controlled so that the polymer results in the form of a fine-particle powder which is subjected, if required, to a suitable separation, drying or grinding process.

5

The aim of the use according to the invention of the copolymers described is in particular to employ these substances as thickeners, gel formers and emulsifiers for industrial, pharmaceutical and, in particular, cosmetic applications, for example in creams, lotions or gels. The described copolymers are very suitable for thickening aqueous systems to form thickened gels once the dispersed polymer has been sufficiently neutralized by adding a base such as triethanolamine, NaOH, KOH, 2-amino-2-methyl-1-propanol, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, diisopropanolamine or tetrahydroxypropylethylenediamine. The polymers can be used in a similar way to prepare very stable emulsions from a water phase and an oil phase, in particular oil-in-water emulsions. Compared with conventional emulsifiers, in general smaller amounts of the polymer are required in order to obtain permanently stable emulsions.

20

The present invention furthermore relates to cosmetic preparations which contain the copolymers used according to the invention as thickeners or dispersants in the amounts customary for this purpose, ie. about 0.05 - 2% by weight.

25

Some of the copolymers used according to the invention are novel substances, and therefore the invention also relates to copolymers which are obtainable by free-radical polymerization of

30 A) 50 - 99.9% by weight of an olefinically unsaturated C₃-C₅-monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated C₄-C₈-dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with

35 B) 0.1 - 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising

(1) mono- or polyunsaturated C₈-C₃₀-monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or polyglycerol esters,

(2) mono- or polyunsaturated aliphatic C₈-C₃₀-amines,

45

- (3) mono- or polyunsaturated C₈-C₃₀-alcohols as well as their esters with saturated C₁-C₄-monocarboxylic acids, and
- (4) C₈-C₃₀-alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated,
- C) 0 - 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
- D) 0 - 10% by weight of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as crosslinkers.

The copolymers used according to the invention have a number of advantages. The chemical nature of the long-chain comonomers B means that the hydrophobic portions of the polymer cannot be removed by hydrolysis; the particular thickening and dispersing action is therefore retained even under strongly hydrolytic conditions. The comonomers B moreover have a distinctly lower potential toxicity than, for example, the acrylate compounds disclosed in the prior art as comonomers.

The synthesis of the copolymers used according to the invention takes place surprisingly well although, on the one hand, alkyl vinyl ethers are known to be prone to cationic autopolymerization or hydrolysis in the presence of acidic compounds and, on the other hand, compounds with isolated olefinic double bonds, especially compounds with internal olefinic double bonds, are regarded as difficult to polymerize under free-radical conditions because under conventional conditions they can often be homopolymerized only inadequately or themselves are known to be regulating components in the polymerization of other monomers.

Examples

Unless otherwise indicated, percentage data are based on weight.

Example 1

1400 ml of 1,1,1-trichloroethane, 250 g of acrylic acid, 1.5 g of pentaerythritol triallyl ether and 10 g of 1-octadecene were stirred and flushed with nitrogen for 30 min in a 3 l flanged flask. The mixture was heated to 80°C while stirring under a stream of nitrogen and, after this temperature was reached, 100 ml of 1,1,1-trichloroethane and 0.4 g of dilauroyl peroxide were run in over the course of 3 h. After a further 3 h, the mixture was cooled, and the precipitated product was filtered

off, washed with 500 ml of 1,1,1-trichloroethane and dried at 60°C under reduced pressure.

To determine the gel viscosity, 1.0 g of the polymer was dispersed in 190 ml of water in a beaker. While stirring, 10 ml of a 10% strength triethanolamine solution were added. The viscosity of the resulting gel was determined with a manual viscometer (Haake VT-02) to be 8.0 Pa.s. It was evident when the gel was spread on a glass plate that it was smooth and virtually free of specks.

To check the emulsifiability, 0.4 g of the polymer was weighed into a beaker and dispersed in 30 ml of liquid paraffin. Then 100 ml of water and subsequently 4 ml of a 10% strength triethanolamine solution were added while stirring vigorously. The emulsion was homogenized in a dispersing unit at 8000 rpm for a few s. The viscosity was determined as above to be 17.6 Pa.s. The structure of the emulsion was assessed after 1 h by spreading on a glass plate. The long-term stability was determined by introducing the emulsion into a 100 ml cylinder and evaluating after 14 d. At this time the emulsion showed no tendency to separate.

Examples 2 to 19

Examples 2 to 19 were carried out in a similar way. Table 1 shows the results.

Table 1

Composition and viscosities of the copolymers of Examples 2 to 19

Ex. No.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent [ratio by vol.]	Viscosity [Pa.s]	
				Gel	Emulsion
2	10 g 1-hexadecene a)	1.5 g PETA	cyclohexane	21.5	17.5
3	10 g 1-octadecene	1.5 g PETA	cyclohexane	22.0	19.5
4	10 g mixture of 60% 1-eicosene and 40% 1-tetracosene	1.5 g PETA	cyclohexane	23.0	19.0
5	10 g mixture of C ₂₄ -C ₃₀ -1-alkenes of the approximate composition C ₂₆ H ₅₂	1.5 g PETA	cyclohexane	24.6	19.5
6	10 g 1-octadecene	1.5 g PETA	isopropyl acetate	13.5	12.0
7	10 g 1-octadecene	1.5 g PETA	ethyl acetate/cyclo- hexane (1:1)	25.0	18.5
8	10 g 1-octadecene	1.5 g PETA	ethyl acetate/cyclo- hexane (1:3)	22.5	18.0

Ex. No.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent [ratio by vol.]	Viscosity [Pa.s] Gel	Emulsion
9	10 g 1-octadecene	1.5 g PETA	methyl ethyl ketone/cyclohexane (1:1)	20.5	18.0
10	10 g 1-octadecene	1.5 g pentaallyl-sucrose	cyclohexane	21.0	19.0
11	10 g 1-octadecene	1.5 g allyl methacrylate	cyclohexane	12.0	11.5
12	10 g 1-octadecene	2.0 g PETA	cyclohexane	19.0	17.0
13	10 g 1-octadecene	1.0 g PETA	cyclohexane	17.5	14.0
14	10 g 1-octadecene	0.5 g PETA	cyclohexane	12.3	7.8
15	10 g 1-octadecene	0.2 g PETA	cyclohexane	5.2	3.7
16	40 g 1-octadecene	1.5 g PETA	cyclohexane	19.0	16.0
17	20 g 1-octadecene	1.5 g PETA	cyclohexane	20.0	16.0
18	5 g 1-octadecene	1.5 g PETA	cyclohexane	19.0	16.0
19	1.5 g 1-octadecene	1.5 g PETA	cyclohexane	18.5	14.1

250 g of acrylic acid were employed as component A in all of Examples 2 to 19.

PETA = Pentaerythritol triallyl ether

- a) Half the quantity of acrylic acid was added dropwise over the course of 2 h only after 80°C had been reached.

Example 20

1400 ml of 1,1,1-trichloroethane, 250 g of acrylic acid, 1.5 g of
5 pentaerythritol triallyl ether and 10 g of oleic acid were
stirred and flushed with nitrogen for 30 min in a 3 l flanged
flask. The mixture was heated to 80°C while stirring under a
stream of nitrogen and, after this temperature was reached,
100 ml of 1,1,1-trichloroethane and 0.4 g of dilauroyl peroxide
10 were run in over the course of 3 h. After a further 3 h, the
mixture was cooled, and the precipitated product was filtered
off, washed with 500 ml of 1,1,1-trichloroethane and dried at 60°C
under reduced pressure.

15 To determine the gel viscosity, 1.0 g of the polymer was dis-
persed in 190 ml of water in a beaker. While stirring, 10 ml of a
10% strength triethanolamine solution were added. The viscosity
of the resulting gel was determined with a manual viscometer
(Haake VT-02) to be 8.0 Pa.s. It was evident when the gel was
20 spread on a glass plate that it was smooth and virtually free of
specks.

To check the emulsifiability, 0.4 g of the polymer was weighed
into a beaker and dispersed in 30 ml of liquid paraffin. Then
25 100 ml of water and subsequently 4 ml of a 10% strength tri-
ethanolamine solution were added while stirring vigorously. The
emulsion was homogenized in a dispersing unit at 8000 rpm for a
few s. The viscosity was determined as above to be 7.6 Pa.s. The
structure of the emulsion was assessed after 1 h by spreading on
30 a glass plate. The long-term stability was determined by
introducing the emulsion into a 100 ml cylinder and evaluating
after 14 d. At this time the emulsion showed no tendency to
separate.

35 Examples 21 to 61

Examples 21 to 61 were carried out in a similar way. Table 2
shows the results.

40

45

Table 2

Composition and viscosities of the copolymers of Examples 21 to 61

Ex. No.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent [ratio by vol.]	Reaction temp. [°C]	Viscosity [Pa.s]	
					Gel	Emulsion
21	20 g erucic acid	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	10.2	5.2
22	20 g oleic acid	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	9.1	6.9
23	20 g oleyl alcohol	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	6.5	3.8
24	20 g oleylamine	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	8.5	11.3
25	20 g methyl oleate	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	9.1	7.9
26	20 g oleyl acetate	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	8.6	8.7
27	20 g linoleic acid	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	4.3	2.5
28	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80	15.1	9.0
29	14 g olive oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	19.0	13.4

Ex. No.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent [ratio by vol.]	Reaction temp. [°C]	Gel	Viscosity [Pa.s] Emulsion
30	14 g rape oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	12.6	7.4
31	14 g linseed oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	2.8	2.9
32	14 g sunflower oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	15.3	9.2
33	14 g soybean oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	12.7	6.7
34	14 g oleic acid	1.5 g PETA	ethyl acetate/cyclohexane (1:3)	80	14.3	8.6
35	14 g oleic acid	1.5 g PETA	ethyl acetate/cyclohexane (1:1)	80	12.9	8.4
36	14 g oleic acid	1.5 g PETA	ethyl acetate	80	11.8	7.9
37	14 g oleic acid	1.5 g PETA	isopropyl acetate	80	13.1	9.1
38	14 g oleic acid	1.5 g PETA	methyl ethyl ketone/cyclohexane (1:2)	80	11.2	6.2
39	14 g oleic acid	1.5 g PETA	n-hexane	80 (under 1.5 bar)	13.3	7.0

Ex. No.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent [ratio by vol.]	Reaction temp. [°C]	Gel	Viscosity [Pa.s] Emulsion
40	14 g oleic acid	1.5 g pentaallyl-sucrose	cyclohexane	80	13.2	8.1
41	14 g oleic acid	1.5 g allyl methacrylate	cyclohexane	80	9.0	6.7
42	14 g oleic acid	1.5 g trimethylol-propane diallyl ether	cyclohexane	80	10.1	4.9
43	14 g oleic acid	0.3 g methylenebis-acrylamide	cyclohexane	80	4.9	3.2
44	14 g oleic acid	1.8 g PETA	cyclohexane	80	10.8	6.7
45	14 g oleic acid	1.2 g PETA	cyclohexane	80	14.7	9.1
46	14 g oleic acid	0.9 g PETA	cyclohexane	80	11.1	7.2
47	14 g oleic acid	0.6 g PETA	cyclohexane	80	7.4	4.3
48	14 g oleic acid	0.3 g PETA	cyclohexane	80	5.2	3.6
49	14 g oleic acid	--	cyclohexane	80	2.2	2.9

Ex. No.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent [ratio by vol.]	Reaction temp. [°C]	Viscosity [Pa.s]	
					Gel	Emulsion
50	40 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80	12.5	8.3
51	10 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80	12.9	14.3
52	6 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80	11.7	9.2
53	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80	11.3	5.1
54	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80 a)	14.1	7.7
55	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80 b)	12.5	8.6
56	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80 c)	9.2	10.1
57	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	60 d)	10.0	7.2
58	20 g oleyl alcohol	1.5 g PETA e)	1,1,1-tri-chloroethane	80	16.2	11.4
59	20 g oleyl alcohol 2 g TGO	1.5 g PETA	1,1,1-tri-chloroethane	80	19.1	10.5
60	20 g oleyl alcohol	1.5 g PETA f)	1,1,1-tri-chloroethane	80	11.9	4.9
61	20 g oleyl alcohol	1.5 g PETA g)	1,1,1-tri-chloroethane	80	11.7	6.3

250 g of acrylic acid were employed as component A in all of Examples 21 to 61.

PETA = Pentaerythritol triallyl ether,

TGO = Dioleyl ester of a polyglycerol ether with a degree of polymerization of 3

- a) 0.2 g dilauroyl peroxide as initiator
- b) 1.2 g dilauroyl peroxide as initiator
- c) 0.6 g dimethyl 2,2'-azobis(isobutyrate) as initiator
- d) 0.4 g tert-butyl perneodecanoate as initiator
- e) 2 g styrene/maleic anhydride copolymer (90:10/ $M_w=2000$) added
- f) 10 g potassium carbonate added
- g) 2 g water added

Example 62

1400 ml of 1,1,1-trichloroethane, 250 g of acrylic acid, 1.5 g of
5 pentaerythritol triallyl ether and 10 g of octadecyl vinyl ether
were stirred and flushed with nitrogen for 30 min in a 3 l
flanged flask. The mixture was heated to 80°C while stirring under
a stream of nitrogen and, after this temperature was reached,
100 ml of 1,1,1-trichloroethane and 0.4 g of dilauroyl peroxide
10 were run in over the course of 3 h. After a further 3 h, the
mixture was cooled, and the precipitated product was filtered
off, washed with 500 ml of 1,1,1-trichloroethane and dried at 60°C
under reduced pressure.

15 To determine the gel viscosity, 1.0 g of the polymer was dis-
persed in 190 ml of water in a beaker. While stirring, 10 ml of a
10% strength triethanolamine solution were added. The viscosity
of the resulting gel was determined with a manual viscometer
(Haake VT-02) to be 10.0 Pa.s. It was evident when the gel was
20 spread on a glass plate that it was smooth and virtually free of
specks.

To check the emulsifiability, 0.4 g of the polymer was weighed
into a beaker and dispersed in 30 ml of liquid paraffin. Then
25 100 ml of water and subsequently 4 ml of a 10% strength tri-
ethanolamine solution were added while stirring vigorously. The
emulsion was homogenized in a dispersing unit at 8000 rpm for a
few s. The viscosity was determined as above to be 8.0 Pa.s. The
structure of the emulsion was assessed after 1 h by spreading on
30 a glass plate. The long-term stability was determined by
introducing the emulsion into a 100 ml cylinder and evaluating
after 14 d. At this time the emulsion showed no tendency to
separate.

35 Examples 63 to 75

Examples 63 to 75 were carried out in a similar way. Table 3
shows the results.

40

45

Table 3

Composition and viscosities of the copolymers of Examples 63 to 75

Ex. No.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent [ratio by vol.]	Viscosity [Pa.s]	
				Gel	Emulsion
63	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	19.0	10.0
64	10 g dodecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	15.0	10.0
65	10 g octadecyl heptaethylenoxy- vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	15.0	8.5
66	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	isopropyl acetate	13.0	11.0
67	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	ethyl acetate/ cyclohexane (1:1)	16.0	8.0
68	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g pentaallylsucrose	cyclohexane	21.0	13.0
69	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g allyl methacrylate	cyclohexane	12.0	9.5
70	10 g octadecyl vinyl ether	2.0 g PETA	cyclohexane	17.0	12.0
71	10 g octadecyl vinyl ether	1.0 g PETA	cyclohexane	16.5	14.0

Ex. No.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent [ratio by vol.]	Viscosity [Pa.s]	
				Gel	Emulsion
72	10 g octadecyl vinyl ether	0.5 g PETA	cyclohexane	12.5	7.0
73	20 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	14.0	9.0
74	5 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	28.0	16.0
75	1.5 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	21.0	15.0

250 g of acrylic acid were employed as component A in all of Examples 63 to 75.

PETA = Pentaerythritol triallyl ether

We claim:

1. The use of copolymers obtainable by free-radical polymerization of
 - A) 50 - 99.9% by weight of an olefinically unsaturated C₃-C₅-monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated C₄-C₈-dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with
 - B) 0.1 - 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising
 - (1) mono- or polyunsaturated C₈-C₃₀-monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
 - (2) mono- or polyunsaturated aliphatic C₈-C₃₀-amines,
 - (3) mono- or polyunsaturated C₈-C₃₀-alcohols as well as their esters with saturated C₁-C₄-monocarboxylic acids,
 - (4) C₈-C₃₀-alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated, and
 - (5) terminal or internal C₁₃-C₃₀-alkenes,
 - C) 0 - 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
 - D) 0 - 10% by weight of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as crosslinkers,as thickeners or dispersants.
2. The use of copolymers as claimed in claim 1, which are obtainable by free-radical polymerization of
 - A) 75 - 99.45% by weight of carboxylic acid component A,

- B) 0.5 - 24.95% by weight of the long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds B,
- 5 C) 0 - 24.45% by weight of other copolymerizable monomers and
- D) 0.05 - 5% by weight of the crosslinker component D.
3. The use of copolymers as claimed in claim 1 or 2, prepared
10 using acrylic acid, methacrylic acid or maleic anhydride as component A.
4. The use of copolymers as claimed in claims 1 to 3, prepared
15 using as component B one or more long-chain compounds with isolated olefinic double bonds from the group comprising
- (1) mono- to tetraunsaturated C₁₄-C₂₄-monocarboxylic acids as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, C₁-C₄-alkyl esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
20
- (2) mono- to tetraunsaturated aliphatic primary C₁₄-C₂₄-amines,
- 25 (3) mono- to tetraunsaturated primary C₁₄-C₂₄-alcohols as well as their esters with saturated C₁-C₄-monocarboxylic acids,
- (4) C₁₀-C₂₅-alkyl vinyl ethers which may contain up to
30 10 alkylene oxide units incorporated, and
- (5) terminal C₁₄-C₂₄-alkenes.
5. The use of copolymers as claimed in claims 1 to 4, prepared
35 using as component D allyl ethers of pentaerythritol, tri-methylolpropane or sucrose with at least two allyl ether units in the molecule as well as allyl methacrylate, oleyl (meth)acrylate or methylenebisacrylamide.
- 40 6. The use of copolymers as claimed in claim 1 as thickeners or dispersants in cosmetic preparations.
7. The use of copolymers as claimed in claim 1 as thickeners or
45 dispersants in pharmaceutical preparations.
8. A copolymer obtainable by free-radical polymerization of

- 5 A) 50 - 99.9% by weight of an olefinically unsaturated C₃-C₅-monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated C₄-C₈-dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with
- 10 B) 0.1 - 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising
- 15 (1) mono- and polyunsaturated C₈-C₃₀-monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
- 20 (2) mono- and polyunsaturated aliphatic C₈-C₃₀-amines,
- (3) mono- and polyunsaturated C₈-C₃₀-alcohols as well as their esters with saturated C₁-C₄-monocarboxylic acids,
- 25 (4) C₈-C₃₀-alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated,
- 30 C) 0 - 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
- D) 0 - 10% by weight of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as crosslinkers.
- 35 9. A cosmetic or pharmaceutical preparation containing copolymers as claimed in claims 1 to 5 as thickeners and dispersants in the amounts customary for this purpose.
- 40
- 45

Abstract of the Disclosure: The use of copolymers obtainable by free-radical polymerization of

- 5 A) 50 - 99.9% by weight of an olefinically unsaturated
C₃-C₅-monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated
C₄-C₈-dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of
such carboxylic acids or anhydrides with
- 10 B) 0.1 - 50% by weight of one or more long-chain compounds with
isolated C-C multiple bonds from the group comprising
- 15 (1) mono- or polyunsaturated C₈-C₃₀-monocarboxylic acids
which may have additional hydroxyl groups, as well as
their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl
esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or poly-
glycerol esters,
- 20 (2) mono- or polyunsaturated aliphatic C₈-C₃₀-amines,
- (3) mono- or polyunsaturated C₈-C₃₀-alcohols as well as their
esters with saturated C₁-C₄-monocarboxylic acids,
- 25 (4) C₈-C₃₀-alkyl vinyl ethers which may contain up to
25 alkylene oxide units incorporated, and
- (5) terminal and internal C₁₃-C₃₀-alkenes,
- 30 C) 0 - 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
- D) 0 - 10% by weight of one or more compounds with at least two
olefinically unsaturated groups in the molecule as cross-
linkers,
- 35 as thickeners or dispersants, especially in cosmetic and pharma-
ceutical preparations.

40

45